



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 195 02 453 C 1

⑮ Int. Cl. 8:  
C01 B 33/16  
F 16 L 59/00

DE 195 02 453 C 1

⑯ Aktenzeichen: 195 02 453.2-41  
⑯ Anmeldetag: 27. 1. 95  
⑯ Offenlegungstag: —  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 5. 9. 96

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:  
Schwertfeger, Fritz, Or., 60529 Frankfurt, DE;  
Zimmermann, Andreas, Dr., 64347 Griesheim, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 43 42 548 A1  
DE 40 02 287 A1  
EP 5 85 456 A1

⑯ Verfahren zur Herstellung von modifizierten SiO<sub>2</sub>-Aerogelen und deren Verwendung  
⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
modifizierten SiO<sub>2</sub>-Aerogelen, bei dem man  
a) ein silikatisches Lyogel vorlegt,  
b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Lyogel einem  
Lösungsmitteltausch zu einem anderen organischen Lö-  
sungsmittel unterwirft,  
c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens  
einem chlorfreien Silylierungsmittel umsetzt, und  
d) das in Schritt c) erhaltene Gel bei -30 bis 200°C und 0,001  
bis 20 bar trocknet;  
und deren Verwendung.

DE 195 02 453 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen und deren Verwendung.

5 Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterial wie in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

10 Aerogele im weiteren Sinn, d. h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinn, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisches, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfundungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gele mit 15 Luft als Dispersionsmittel handelt. Da diese Gele durch unterkritisches Trocknen hergestellt werden, könnten sie aber auch als Xerogele bezeichnet werden.

20  $\text{SiO}_2$ -Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der 25 Geilkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa  $240^\circ\text{C}$  und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen  $\text{CO}_2$  vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca.  $30^\circ\text{C}$ , der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

30 Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unerkritischen Trocknung von  $\text{SiO}_2$ -Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das  $\text{SiO}_2$ -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane ( $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$  mit  $n = 1$  bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter  $0,4 \text{ g/cm}^3$  und Porositäten über 60% erreicht werden.

35 Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellverfahren ist ausführlich in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung US-Ser. No. 08/055,069 beschrieben.

40 Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie in der WO 92/20623 offenbart.

45 Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Darüber hinaus fallen bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten  $\text{SiO}_2$ -Gelen durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern. Die damit verbundenen besonders korrosionsbeständigen Produktionsanlagen sind ebenfalls sehr teuer. Das mit 50 der Entstehung sehr großer Mengen an HCl-Gas verbundene Sicherheitsrisiko bedarf noch zusätzlich einer sehr aufwendigen Technik und ist damit ebenfalls sehr kostenintensiv.

55 Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Gelen erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wässrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ( $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$  mit  $n = 1$  bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

60 Die weiter oben beschriebenen, mit der Verwendung von chlorhaltigen Silylierungsmitteln verbundenen Probleme der außerordentlich hohen Verfahrenskosten sind jedoch durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial nicht gelöst.

65 In der EP-A-0 585 456 wird ein Verfahren zur Bildung von modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen offenbart, bei dem ein Polymer, das beispielsweise durch Hydrolyse und Kondensation eines Alkoxydisilanes erhalten werden kann, mit einem hydrophoben Material, das sowohl hydrophobe Gruppen als auch Gruppen die mit Silanol-Gruppen reagieren aufweist, zu einem denaturierten Polymer umgesetzt, dieses denaturierte Polymer in einem Dispersions-

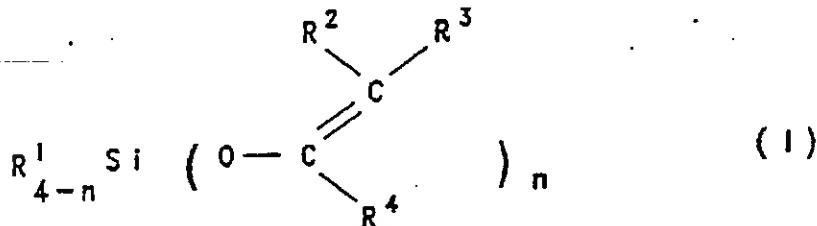
mittel dispergiert um ein Gel zu bilden und das gebildete Gel anschließend überkritisch, d. h. bei einer Temperatur und einem Druck überhalb des kritischen Punktes des Dispersionsmittels, trocknet.

In der DE-A-40 02 287 wird ein Verfahren zur Herstellung modifizierter hochdisperser anorganischer Xerogele, insbesondere auf silikatischer Basis, offenbart, bei dem einem gelbildenden Sol eine funktionalisierte Alkoxyverbindung in einer 10- bis 90%igen Alkoxysilan-Lösungsmittelmischung zugesetzt wird, diese Mischung drei Stunden gerührt, das danach vorliegende Gel anschließend etwa 50 Stunden zwischen 60 und 100°C getrocknet und das modifizierte Xerogel etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 250°C getrocknet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen bereitzustellen, das nicht die Nachteile aufweist, die sich aus dem Stand der Technik ergeben, wie zum Beispiel die Bildung von Abspaltungsprodukten oder gar Umsetzungsprodukten davon, die sowohl sicherheitstechnische als auch verfahrenstechnische Probleme aufweisen und damit verbunden auch hohe Verfahrenskosten verursachen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen, bei dem man

- a) ein silikatisches Lyogel vorlegt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen organischen Lösungsmittel unterwirft,
- c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt; und
- d) das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel unterkritisch trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel in Schritt c) mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I umsetzt,



wobei  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist,  
 $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atome, lineare oder verzweigte  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, und  $n = 1, 2$  oder  $3$  ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist (i). Als Si-Alkoxid wird ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilan verwendet. Das organische Lösungsmittel ist dabei vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, dem bis zu 20 Vol.-% Wasser zugesetzt sein können.

Bei der Hydrolyse und Kondensation der Si-Alkoxide in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser können in einem ein- oder zweistufigen Schritt als Katalysatoren Säuren und/oder Basen zugesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert  $\leq 3$  bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert und, falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht (ii). Dabei wird im allgemeinen Natrium- oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionentauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei vor allem solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Base wird im allgemeinen  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls eine Mineralsäure verwendet wurde, wird das mit Hilfe der Base erzeugte  $\text{SiO}_2$ -Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen. Vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit aufweist wie entmineralisiertes Wasser. Vor dem Waschen läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 bis 24 Stunden.

Das in (i) oder (ii) erhaltene Lyogel wäscht man solange mit einem organischen Lösungsmittel, bis der Wassergehalt des Gels kleiner als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Etanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol auswaschen und dann dieser mit einem Kohlenwasserstoff auswaschen werden.

Der Schritt a) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C

durchgeführt.

Als organisches Lösungsmittel werden in Schritt b) im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird Aceton als Lösungsmittel in Schritt b) verwendet.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel (I) umgesetzt,

10

15

20

25

30

35

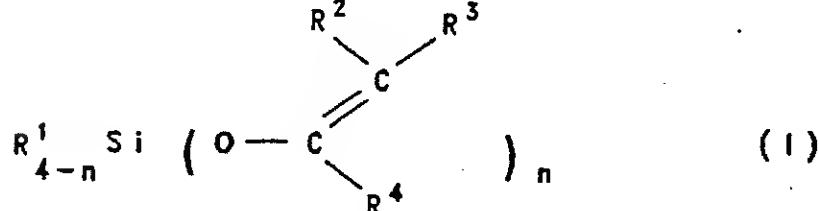
40

45

50

55

60



wobei  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist,

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atome, lineare oder verzweigte Alkyl-Reste, Cyclobexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, und  $n = 1, 2$  oder  $3$  ist.

Vorzugsweise ist  $\text{R}^1$  eine Methyl- oder Ethylgruppe,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , gleich oder verschieden, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und  $n = 1$  oder  $2$ .

Besonders bevorzugt ist Trimethylisopropenoxy silan ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$  und  $n = 1$ ).

Trimethylisopropenoxy silan ist dabei, wie die meisten anderen erfundungsgemäßen Silylierungsmittel, entweder im Handel erhältlich, oder kann nach Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Umsetzung wird vorzugsweise bei  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$  in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, wobei man im besonderen diejenigen Lösungsmittel verwendet, die auch beim Waschen in Schritt a) und Lösungsmitteltausch in Schritt b) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Aceton.

Bei der Umsetzung des Gels mit den erfundungsgemäßen, chlorfreien Silylierungsmitteln der Formel I werden in  $\alpha$ -Stellung ungesättigte Alkohole gebildet, die sich sofort in die entsprechenden Ketone bzw. Aldehyde umwandeln (Keto-Enol-Tautomerie). Bei der Verwendung von Trimethylisopropenoxy silan entsteht auf diese Weise Aceton als einziges Abspaltungsprodukt, das mit dem besonders bevorzugten Lösungsmittel identisch ist.

Dadurch, daß das Abspaltungsprodukt mit dem eingesetzten Lösungsmittel identisch ist, beispielsweise im Falle von Aceton, können sämtliche mit der Silylierung verbundenen Reinigungsschritte im Rahmen der Lösungsmittel- und Produktaufarbeitung entfallen. Unter Umständen kann es trotzdem vorteilhaft sein, das silylierte Gel vor dem Trocknen mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel zu waschen, wobei man im besonderen diejenigen Lösungsmittel verwendet, die auch beim Waschen in Schritt a) und Lösungsmitteltausch in Schritt b) eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil des erfundungsgemäßen Verfahrens ist der, daß bei der Silylierung mit den erfundungsgemäßen, chlorfreien Silylierungsmitteln kein  $\text{HCl}$ -Gas entsteht, und deshalb auch keine korrosiven, chlorhaltigen Nebenprodukte.

In Schritt d) wird das silylierte Gel unterkritischem getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von  $-30$  bis  $200^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt  $0$  bis  $100^\circ\text{C}$ , sowie Drücken von  $0,001$  bis  $20$  bar, besonders bevorzugt  $0,01$  bis  $5$  bar, insbesondere  $0,1$  bis  $2$  bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions-, und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als  $0,1$  Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel  $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ , wobei  $n = 2$  bis  $4$  ist und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander lineare oder verzweigte  $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wässrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

Für viele Anwendungen von Aerogelen, bei denen vor der Oberflächenmodifikation weitere Komponenten zugesetzt werden, ist es besonders vorteilhaft, auf eine stark saure Silylierung, wie im Fall von Chlorsilanen, verzichten zu können, ohne die Funktion der Oberflächenmodifizierung einzubüßen.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben.

60

#### Beispiel

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis von 2 : 3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit

65 Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen  $^a\text{Duolite C20}$ ) gerührt, bis der pH-Wert der wässrigen Lösung 2,7 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wässrige Lösung mit 1 molarer  $\text{NaOH}$ -Lösung auf einen pH-Wert von 5,3 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 24 Stunden bei  $85^\circ\text{C}$  gealtert und anschließend das Wasser mit 3 l Aceton extrahiert. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel

mit Trimethylisopropenoxy silan silyliert (50 mg Trimethylisopropenoxy silan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

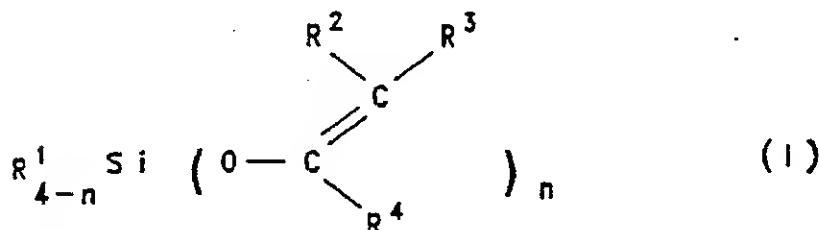
Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von  $0,15 \text{ g/cm}^3$ . Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei  $780 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der  $\lambda$ -Wert lag bei  $0,018 \text{ W/mK}$ .

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures-High Pressures, Vol. 21, 267–274 (1989)) gemessen.

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Herstellung von $\text{SiO}_2$ -Aerogelen, bei dem man

- a) ein silikatisches Lyogel vorlegt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) hergestellte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen organischen Lösungsmittel unterwirft,
- c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem Silylierungsmittel umsetzt, und
- d) das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel unterkritisches trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel in Schritt c) mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel I umsetzt,



wobei

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden, ein linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl-Rest, ein Cyclohexyl-Rest oder Phenyl-Rest ist.

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden, Wasserstoff-Atomie, lineare oder verzweigte  $C_1-C_6$ -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind.

380,

$n = 1, 2$  oder  $3$  ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist, und anschließend das erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist. 40

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einem pH-Wert  $\leq 3$  bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht, und anschließend das erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist. 45

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  oder kolloidale Kieselsäure einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Gel bevor man es wäscht bei 20 bis 100°C und einem pH-Wert von 4 bis 11 für eine Dauer von 1 bis 48 Stunden altern läßt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) als organisches Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und/oder Toluol einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel  $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ , wobei  $n = 2$  bis 4 ist und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt. 55

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das lösungsmittelhafte Gel mit mindestens einem chlorfreien Silylierungsmittel der Formel (I) umsetzt, wobei  $\text{R}^1$  eine Methyl- oder Ethylgruppe,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , gleich oder verschieden, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $n = 1$  oder 2 ist. 60

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das lösungsmittelhafte Gel mit Trimethylisopropenoxy silan umsetzt. 65

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Schritt c) in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$  durchführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt c) erhaltene silylierte Gel mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht, bevor man es in Schritt d) trocknet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) das silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.

13. Verwendung eines Aerogels, das nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurde, als Wärmeisolationsmaterial.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65